

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



AL

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 28 843 A 1**

⑥1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 21 C 9/16**  
D 06 L 3/02  
// C09K 15/32, 15/06,  
C07F 9/38, C07C  
59/42, C07B 33/00,  
63/00

⑳ Aktenzeichen: 195 28 843.2  
㉔ Anmeldetag: 4. 8. 95  
㉕ Offenlegungstag: 6. 2. 97

DE 195 28 843 A 1

㉑ Anmelder:  
CHT R. Beitlich GmbH, 72072 Tübingen, DE  
㉒ Vertreter:  
Kinkel, U., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 71065 Sindelfingen

㉓ Erfinder:  
Jaschinski, Thomas, 20146 Hamburg, DE; Bachus,  
Herbert, Dr., 72379 Hechingen, DE; Kordsachia,  
Othar, Dr., 22113 Oststeinbek, DE; Odermatt, Jürgen,  
Dr., 21465 Reinbek, DE; Patt, Rudolf, Prof. Dr., 21465  
Reinbek, DE

⑤4 Verfahren zur Stabilisierung von alkalischen peroxidhaltenden Bleichflotten für die Bleiche von Zellstoffen und anderen Faserstoffen

⑤7 Zum Bleichen von Zellstoffen und anderen Faserstoffen zur Papierherstellung werden Wasserstoffperoxid bzw. peroxidabspaltende Verbindungen in alkalischen Lösungen eingesetzt. Durch die in den cellulosischen Faserstoffen in geringen Konzentrationen enthaltenen Übergangsmetallionen werden die Peroxide homolytisch zersetzt, was zu erheblichen Peroxidverlusten und durch die Reaktivität der Sauerstoffradikale zur Spaltung der Kohlehydratketten führt. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Stabilisierung von alkalischen Bleichlösungen, die Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxidabspaltende Verbindungen enthalten und unter Sauerstoffdruck, drucklos bzw. bei hydrostatischem Druck für die Bleiche von wäßrigen Faserstoffsuspensionen zur Papierherstellung oder zur Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie genutzter Faserstoffe (Chemiezellstoffe) verwendet werden, als Stabilisator einzeln oder als Mischung eine Kombination aus dem Komplexbildnertyp 1, bestehend aus Phosphonat und/oder Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, zusammen mit Komplexbildnertyp 2, bestehend aus Oxi- und/oder Polyoxiverbindungen mit 2 bis 7 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder Eiweißderivaten benutzt. Durch die Stabilisierungsmischung können bei einem erheblichen Minderverbrauch an Wasserstoffperoxid ausgezeichnete Weißgrade erzielt werden, die Fasern werden bei der Bleiche weit weniger geschädigt und die Stabilisierungsmischung wird zudem leicht abgebaut.

DE 195 28 843 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von wäßrigen alkalischen Bleichlösungen, die unter Sauerstoffdruck durchgeführt und in denen in situ Peroxoverbindungen gebildet werden, und/oder alkalische Bleichverfahren, wobei der wäßrigen Faserstoffsuspension neben Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxidabspaltende Verbindungen zugesetzt werden sowie alkalische Peroxidbleichverfahren, die drucklos, bzw. nur bei hydrostatischem Druck durchgeführt werden. Weiterhin ist die Bereitstellung einer Mischung zur Stabilisierung der zuvor genannten Prozesse Gegenstand der Erfindung.

Der zunehmende Trend, sämtliche bei der Papierproduktion eingesetzten Faserrohstoffe wie Zellstoffe sowie Holzstoffe und Altpapier aber auch Chemiezellstoffe vollständig chlorfrei mit Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Chemikalien wie Wasserstoffperoxid und Ozon zu bleichen, macht verstärkte Anstrengungen notwendig, die gegenüber Chlor und chlorhaltigen Chemikalien geringere Selektivität der oben genannten sauerstoffhaltigen Bleichmittel zu verbessern. Im alkalischen Medium wirken vor allem die in den cellulosischen Faserstoffen in geringen Konzentrationen enthaltenen Übergangsmetalle wie Mangan, Cobalt, Eisen und Kupfer u. a. katalytisch auf die in der Sauerstoffbleiche in situ gebildeten Peroxoverbindungen oder auf das in Peroxid- oder Sauerstoff-Peroxid-Bleichstufen eingesetzte Wasserstoffperoxid. Die homolytische Zersetzung der Peroxide führt, neben ganz erheblichen Peroxidverlusten, zur Bildung von Radikalen, die wegen ihrer geringen Selektivität neben dem Lignin auch mit der Cellulose reagieren, was zur Spaltung der Kohlehydratketten führt. Dies drückt sich bei Zellstoffen in einer meßbaren geringeren Viskosität der gebleichten Zellstoffe aus und setzt die Festigkeiten erheblich herab. Möglichkeiten zur Minimierung dieser Radikalkettenreaktion bestehen darin, die Schwermetallionen durch den Zusatz von geeigneten Sequestriermitteln durch Komplexbildung zu deaktivieren.

Schwermetalle sind in allen zur Papierherstellung verwendeten Faserstoffen in unterschiedlicher Menge und Zusammensetzung vorhanden. Sie gelangen aus dem Boden zusammen mit den Nährstoffen der Pflanze in das Holz. Weitere Quellen des Metalleintrags in den Prozeß sind die bei der Gewinnung der Faser aus dem Holz verwendeten Prozeßchemikalien, das Prozeßwasser selbst, aber auch mechanischer Abrieb und die Korrosion von Anlagenteilen. Bei Altpapierfasern können die Quellen noch vielfältiger sein, wie z. B. Zuschlagstoffe, Additive der Papierherstellung und Druckfarben. Die Schwermetallbelastung kann aber auch vom Schmutzeintrag in den Recyclingkreislauf zusammen mit dem Altpapier herrühren.

Mehrere Stabilisatoren wurden bislang vorgeschlagen, um die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid und der peroxidabspaltenden Verbindungen zu erhöhen. Dabei wird am häufigsten Natriumsilikat alkalischen Bleichlösungen zugesetzt. So wird Natriumsilikat z. B. standardmäßig bei der Peroxidbleiche von Holzschliffen eingesetzt. Auch ist es heute Stand der Technik, daß vor allem bei der Hochkonsistenz-Peroxidbleiche von Zellstoff bei einem Faserstoffgehalt im Bereich von 200% die zur Erzielung der nötigen Weiße notwendige Peroxidstabilisierung der alkalischen Bleichsuspension durch den Zusatz von Wasserglas erreicht wird. Natriumsilikat ist zwar ein hochwirksamer Stabilisator für Wasserstoffperoxid, der Einsatz von Wasserglas steht jedoch wegen des damit verbundenen "scaling"-Problems der Zielsetzung entgegen, die Wasserkreisläufe zu schließen. Werden natriumsilikathaltige Abiaugen eingedampft und verbrannt, so führt dies in den Eindampfanlagen und Abaugenverbrennungskesseln zu Ausfällungen. Aus diesem Grund kann Natriumsilikat in Zellstofffabriken mit geschlossenem Wasserkreislauf nicht als Stabilisator eingesetzt werden. Allgemein bekannt ist zudem, daß durch mit Wasserglas gebleichte Faserstoffe verfahrenstechnische Probleme bei der Papierproduktion auf Papiermaschinen und in anderen Anlagenteilen verursacht werden. Hinzu kommt, daß die gebleichten Fasermaterialien eine raue Griffigkeit bekommen, was sich insbesondere beim Einsatz des Zellstoffs zur Produktion von Tissue-Papieren als störend erweist.

Neben der Stabilisierung der Bleichflotten mit Natriumsilikat werden auch organische Peroxidstabilisatoren wie die Salze oder freie Säuren von Polyaminocarboxylaten als Stabilisatoren für peroxidhaltige Bleichlösungen eingesetzt. Nachteilig ist, daß Aminopolycarboxylate nicht besonders oxidationsstabil sind und keine Effekte mehr zeigen, wenn die Bleichstufe, insbesondere die Bleiche mit Peroxid im Temperaturbereich von 90–130°C durchgeführt wird, was dem aktuellen Trend in der TCF-Bleiche entspricht.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Bleichwirkung der sauerstoffhaltigen Bleichmittel besteht darin, die Schwermetalle durch eine geeignete Behandlung vor der Bleiche aus dem Faserstoff zu entfernen. Dabei können zur Entfernung der Schwermetalle zwei Wege beschritten werden, eine sogenannte saure Wäsche (A) oder die Komplexbildung von Schwermetallen durch eine Komplexbildnerbehandlung in einer sogenannten Q-Stufe und die Entfernung aus dem Zellstoff durch eine nachfolgende Wäsche, siehe PCT/5E93/00012 WO 93/14262. In einer sauren Wäsche wird zur pH-Wert-Absenkung üblicherweise Schwefelsäure eingesetzt und der Faserstoff in einem pH-Bereich von 4–2 sauer entmineralisiert. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, den Mangangehalt im Faserstoff wirksam zu reduzieren. Der Gehalt an Eisenionen läßt sich jedoch nur relativ geringfügig vermindern, da Eisen auch unter sauren Bedingungen an der Faser gebunden bleibt, Bryant und Edwards, Tappi Journal 77 (2) (1994) 137–148. Nachteilig ist weiterhin, daß bei der beschriebenen sauren Entmineralisierung die zur Stabilisierung der Peroxidbleichflotte wichtigen Erdalkalimetalle wie Calcium und Magnesium mit entfernt werden.

Die Entfernung von Schwermetallionen aus dem Faserstoff unter Verwendung von Komplexbildnern wie Aminopolycarbonsäuren bietet dagegen die Möglichkeit, die Erdalkalimetalle weitgehend im Zellstoff zu belassen. Anwendungen zur Reduzierung des Gehalts an Übergangsmetallen aus lignocellulosischem Fasermaterial sind in der europäischen Patentanmeldung 93 200 857.6 beschrieben.

Organische Komplexbildner wie die verwendeten Aminopolycarbonsäuren bilden zwar mit Schwermetallen in stöchiometrischen Verhältnissen sehr stabile wasserlösliche Komplexe, dies ist jedoch unter ökologischen Aspekten als Nachteil anzusehen. Aminopolycarbonsäuren wie EDTA und DTPA u. a. bzw. deren Natriumsalze

sind biologisch nicht abbaubar und besitzen ein hohes Remobilisierungsvermögen für toxische Schwermetalle, Schöberl und Huber, Tenside Surfactants Detergents 25 2 (1988) 105—106. Hinzu kommt die bereits erwähnte geringe thermische Stabilität der Komplexe.

Obwohl die Funktionsweise der in der Bleichflotte anwesenden Magnesiumionen oder der zugesetzten wasserlöslichen Magnesiumsalze wie z. B. Magnesiumsulfat nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, ist es allgemein üblich, Magnesium als anorganischen Stabilisator sowohl in Sauerstoff- als auch in Peroxid-Bleichstufen einzusetzen. Da Magnesiumsulfat die katalytische Wirkung insbesondere von Eisenionen sehr wirksam inhibiert, ist postuliert worden, daß Magnesium über Sauerstoff- oder Hydroxylbrücken Eisenionen anlagert, Abbot und Brown, Can. J. Chem. 68 (1990) 1537—1543. Auch die Bildung von Komplexen zwischen Magnesiumionen und sekundären Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten, wodurch die an die C-Atome gebundenen Wasserstoffatome vor dem Angriff durch Hydroxylradikale geschützt sind, sind als Modellvorstellung entwickelt worden, Backman und Gellerstedt, 7th ISWPC, Proc. Beijing (1993) 223—229. Mit Magnesiumionen lassen sich die Abbaureaktionen in der Sauerstoff- und/oder Peroxidbleiche zwar minimieren, jedoch nicht ausschließen. Hinzu kommt, daß  $Mg^{2+}$ -Ionen bei einem molaren Verhältnis  $Fe/Mg > 0,3$  keine inhibierende Wirkung mehr zeigen, Gilbert et al., Tappi Journal 56 (6) (1973) 95—99. Zudem kann Magnesiumsulfat bei der Bleiche von mit Natrium als Base hergestellten Zellstoffen nur in geringen Mengen toleriert werden, da eine Mischung von Natrium- und Magnesiumverbindungen in der Chemikalienrückgewinnung zu Problemen führen kann.

Neben dem Problem, daß der Magnesiumgehalt im Faserstoff durch die saure Wäsche erheblich reduziert wird, ist weder die in einer separaten Stufe durchgeführte saure Wäsche (A) noch die Vorbehandlung mit Komplexbildnern in einer Q-Stufe geeignet, Übergangsmetalle vollständig aus dem Zellstoff zu entfernen. Dies gilt — wie erwähnt — insbesondere für Eisenionen.

Alkalische Bleichflotten können schon durch den alleinigen Zusatz von Gluconsäure stabilisiert werden (Gilbert et al., Tappi Journal 56 (6) (1973) 95—99). Nachteilig hieran ist jedoch, daß der Effekt einer Gluconsäure ohne weiteren Zusatz anderer Komplexbildner nur ein kleiner Bruchteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt, siehe Tabelle 4.

Anwendungen, bei denen ein organischer Peroxidstabilisator Bleichflotten direkt zugesetzt wird, sind bei der Bleiche von Textilien bekannt. Peroxide können durch den Zusatz von Phosphonsäuren als Ersatz für Wasser-glas stabilisiert werden, siehe z. B. DE-B 22 11 578. Daneben werden auch Kombinationen von organischen Peroxidstabilisatoren eingesetzt.

Aus der US-PS 38 60 391 ist ein Verfahren zum Bleichen von textilen Cellulosefasern wie Baumwolle, Leinen, Nessel und Jute mit Wasserstoffperoxid oder Wasserstoff peroxidabspaltenden Verbindungen bekannt, bei welchem als Stabilisatoren Aminoniederalkylen-polyhydroxyverbindungen und/oder Hydroxy-niederalkylphosphonate zusammen mit aliphatischen Hydroxy- oder Polyhydroxyverbindungen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z. B. Gluconsäure oder Zitronensäure eingesetzt werden.

Während Baumwolle und andere textile Fasern nur in geringen Mengen Lignin enthalten und der Bleichprozeß vornehmlich als Reinigungsschritt zu verstehen ist, gleicht der Bleichprozeß bei Faserstoffen, die in einem chemischen oder mechanischen Aufschlußprozeß aus Holz gewonnen werden, in den ersten Prozeßstufen einem weitergeführten Aufschluß zur Delignifizierung bzw. Faserstoffgewinnung. Wesentliche Funktion in der Bleiche von Zellstoffen ist die forgerührte Ligninentfernung, die erforderlich ist, um den angestrebten Weißgrad zu erreichen.

Da bei textilen Faserstoffen wie z. B. Baumwolle die morphologische Struktur der Cellulose schon offen liegt, beschränkt sich die Bleichbehandlung auf die Entfernung von Fetten, Wachsen sowie Schmutzstoffen und der Oxidation von farbgebenden Verbindungen.

Neben dem Rohstoffaspekt unterscheiden sich auch die Bleichverfahren grundlegend, da bei Zellstoffen, Holzstoffen und Altpapier die Einzelfasern in wäbriger Suspension z. B. in Bleichtürmen gebleicht werden.

Aus der Patentschrift DE 35 31 563 C2 ist ferner bekannt, daß bei der Peroxidbleiche von Holzstoffen wie Thermo-Refiner-Holzstoff, Chemo-Thermo-Refiner-Holzstoff (TMP, CTMP) und Holzschliff in Gegenwart von Amidimidomethansulfonsäure (FAS) eine Komplexbildner-Kombination von Phosphaten und Polyhydroxycarbonsäuren und Phosphonsäuren die Effektivität des Bleichmittels erhöht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das alle zuvor beschriebenen Nachteile nicht aufweist. Die Erfindung betrifft daher ein neues, wirksames und umweltentlastendes Bleichverfahren, welches unter Druck oder drucklos bzw. bei hydrostatischem Druck durchgeführt werden kann und als Bleichmittel Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxidbildende Verbindungen enthält. Es werden dabei durch synergistische Mischungen von Komplexbildnern als Peroxidstabilisatoren der Behandlungseffekt für Faserstoff Suspensionen erheblich gesteigert.

Die Aufgabe wird durch die im Hauptanspruch enthaltenen Merkmale gelöst.

Durch die Stabilisierung wird bei gleichzeitiger Steigerung des Weißgrades ein erheblicher Minderverbrauch an Wasserstoffperoxid erreicht, was einen Kostenvorteil darstellt. Dies bedeutet, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Erhöhung der Bleicheffizienz und sogar eine Verbesserung der Zellstoffeigenschaften erzielt wird. Die Substitution einer separaten Komplexbildnerstufe im Bleichprozeß durch den direkten Zusatz des Stabilisators stellt eine wesentliche Verfahrensvereinfachung dar, die zusätzlich zur Bleichmitteleinsparung zu einer noch erheblicheren Kostenreduzierung beiträgt.

Sogar Nadelholzkräften, die gemeinhin als schwer bleichbar gelten, lassen sich durch die Zugabe der Komplexbildner-Kombination in den peroxidhaltenden oder -bildenden Bleichbehandlungen auf hohe Weißgrade bleichen, ohne daß zusätzlich Ozon eingesetzt werden muß.

Durch die Temperaturstabilität der erfindungsgemäßen Abmischungen, auch unter den Bleichbedingungen mit Wasserstoffperoxid, ist die vergleichsweise geringe Einsatzkonzentration möglich. Die Hauptkomponenten der Formulierungen, die Polyhydroxycarbonsäuren, sind biologisch leicht abbaubar, Phosphonate als Nebenbe-

standteil oder Polyhydroxyacrylsäuren werden durch Adsorption an Klärschlamm oder Sediment eliminiert und bei Phosphonaten ist unter umweltrelevanten Bedingungen ein rascher photolytischer und spontaner hydrolytischer Abbau bekannt. Im Gegensatz zu Komplexbildnern auf Aminopolycarbonsäurebasis besitzen sämtliche Abmischungskomponenten kein signifikantes Remobilisierungsvermögen für toxische Schwermetalle, Gledhill und Feijtel, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 Part F, 264 ff (1992).

Die gemäß der Erfindung stabilisierten Lösungen von Peroxidverbindungen können zu sehr unterschiedlichen Zwecken verwendet werden. Als besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz der Komplexbildnerkombination bei folgenden Anwendungen gezeigt: Peroxidbleichstufen, die einer Ozonbehandlung des Zellstoffs folgen (Beispiel A und Beispiele B1—B3) sowie Peroxidbleichstufen im Mittelkonsistenzbereich ohne vorherige Ozonbehandlung (Beispiel C). Daneben können aber auch gleichermaßen Hochkonsistenz (HC)-Peroxidbleichstufen stabilisiert werden (Beispiel D). In peroxidverstärkten Sauerstoffstufen ist die Komplexbildner-Kombination ebenfalls anwendbar (Beispiel E).

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Stabilisierung jedweder peroxidhaltigen Lösung anwendbar, die zum Bleichen verwendet wird. Vorzugsweise werden bei der Bleiche der genannten Faserstoffe wäßrige alkalische Peroxidbleichlaugen eingesetzt. Die Peroxidverbindung ist vorzugsweise Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid. Als für das Verfahren geeignete Basen werden vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Magnesiumoxid verwendet. Die Verwendung von Magnesiumoxid als Base ist heute vor allem bei der Sauerstoff-Peroxidbleiche von nach dem sauren Magnesiumbisulfidverfahren aufgeschlossenen Zellstoffen üblich.

Die bei der Bleiche eingesetzten Mengen Alkali liegen im Bereich zwischen 2—50 kg/t bezogen auf die in der Bleichsuspension eingesetzte ofentrockene (otro) Faserstoffmenge. Die der Bleichsuspension zugesetzte Peroxidmenge variiert im Bereich von 0,5—50 kg/t otro Zellstoff.

Wenn Magnesium zugesetzt wird, wird dieses der Bleichlösung in der Regel als lösliches Salz wie z. B. Magnesiumsulfat bzw. Eitersalz in Mengen von 0,5—10 kg/t otro Faserstoff zugegeben. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß gerade mit dem Zusatz der erfindungsgemäßen organischen Stabilisatoren bei Anwesenheit von geringen Magnesiummengen alkalische Peroxidbleichflotten bei der Bleiche der oben genannten Faserstoffe hervorragend stabilisiert werden können und gleichzeitig eine Weißgradsteigerung möglich ist, wodurch die Effizienz der Peroxidbleiche erheblich verbessert wird.

Der Zusatz weiterer Bleichhilfsmitteln oder Aktivatoren, wie z. B. Cyanamid, ist ebenfalls möglich.

Vorteilhafterweise werden als Phosphonate Aminotris(methylen)phosphonsäure (ATMP) und deren N-Oxid (ATMP—O), Ethylendiamintetrakis(methylen)phosphonsäure (EDTMP) und deren N-Oxide (EDTMP—O), Diethylentriaminpentakis(methylen)phosphonsäure (DTPMP) und deren N-Oxide (DTPMP—O), Triethyltetraminhexakis(methylen)phosphonsäure (TTHMP) und deren N-Oxide (TTHMP—O), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und N-(2-Carboxyethyl)-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure (CADP) ausgewählt.

Besonders vorteilhaft sind als Phosphonat-Hauptbestandteil die Diethylentriaminpentakis(methylen)phosphonsäure (DTPMP) ausgewählt.

Als Polyoxiverbindungen kommen biologisch gut abbaubare Komplexbildner mit einer Kettenlänge von 2 bis 7 C-Atomen, wie z. B. Glucosäure und Glucoheptonsäure als freie Säuren oder Lactone, Zitronensäure und Weinsäure, darüberhinaus auch eiweißhaltige Substanzen wie Casein, Kollagen, Eiweißhydrolysate oder auch deren Carboxylierungsprodukte, die als Komplexbildner die Stabilisierungswirkung in Wasserstoffperoxidbleichbädern erhöhen können.

Besonders gute Ergebnisse werden mit den Polyoxiverbindungen Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erzielt.

Als Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäuren haben sich insbesondere welche mit einem Molekulargewicht zwischen 1.000—100.000, bezogen auf den Gewichtsmittelwert, bewährt.

Dabei können die Phosphonate, die Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure und/oder die Polyoxiverbindungen als freie Säuren oder deren Alkali-, Ammonium-, Aminsalze, z. B. als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monoethanolamin-, Diethanolamin-, oder Triethanolaminsalze eingesetzt werden. Werden die genannten Komplexbildner bereits als Magnesiumsalze eingesetzt, ist es möglich den ggf. separat zugesetzten Anteil an Magnesiumverbindung im Bleichprozeß um den entsprechenden Gehalt zu reduzieren.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Stabilisierungsmischung werden auch die Schwierigkeiten, die unter Verwendung von Wasserglas als Stabilisator der Bleichlösung zur Papierherstellung bei Papiermaschinen und in anderen Anlagen auftreten, vermieden. Außerdem weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebleichten Faserstoffe keine raue Griffigkeit auf.

Die Temperaturen für die Bleiche von Zellstoff, Altpapier und Holzstoff sind unterschiedlich. In der technischen Anwendung liegen sie im weiten Bereich zwischen 30 und 130°C. Dabei wird sowohl bei atmosphärischem Druck als auch im geschlossenen System bei höheren Drücken gebleicht. Die angewandten Drücke können dabei im Bereich von 0,1—15 MPa variieren. Die benötigte Sauerstoffmenge bewegt sich im Bereich von 1—30 kg/t otro Zellstoff. Die Bleiche von Zellstoffen, Altpapier und Holzstoff kann in verschiedenen an sich bekannten Apparaturen erfolgen, so z. B. in Türmen. Im allgemeinen wird der Bleichprozeß in wenigstens einer oder in mehreren aufeinanderfolgenden Bleich- und Waschstufen durchgeführt. Die Dauer des Bleichprozesses hängt von der jeweiligen Bleichstufe ab und variiert in weiten Grenzen. Im allgemeinen bewegt sich die Verweilzeit im Bereich von 5 Minuten bis zu 10 Stunden. Längere Bleichzeiten können unter Umständen auch erforderlich sein. Die Konsistenz der alkalischen Bleichsuspension, das Verhältnis zwischen Faserstoff und Bleichlösung ist während des Bleichvorgangs unterschiedlich und kann in den jeweiligen Bleich- und Waschstufen im Verhältnis 1:20 bis 1:2 schwanken. Die Stufenfolge des Bleichprozesses ist ebenfalls sehr verschieden. Im technischen Prozeß werden Zellstoffe aufgrund ökologischer Aspekte in einer ersten Bleichstufe des Prozesses in einer Sauerstoffbleiche unter Druck durchgeführt und der Wasserstoffperoxid zugegeben werden kann,

weitgehend delignifiziert. Daran können sich eine zweite mit Peroxiden verstärkte Sauerstoffstufe, Peroxidbleichstufen, saure Waschstufen oder Komplexbildnerstufen anschließen.

Auch die Bleiche von Zellstoff mit Ozon ist heute realisiert. Vor der Ozonbehandlung wird die wäßrige Zellstoffsuspension zunächst mit Schwefelsäure auf einen pH im Bereich von 2–6 eingestellt. Die Ozonbleiche kann bei einer Konsistenz von 0,5–40% durchgeführt werden. Die dabei eingesetzten Ozonmengen liegen im Bereich von 0,1–50 kg/t trock. Zellstoff. Üblicherweise wird der Zellstoff zum Erreichen des angestrebten Endweißgrads nach der Ozonbehandlung mit Peroxid weitergebleicht. Gerade mit Ozon gebleichte Zellstoffe zeigen in einer anschließenden alkalischen Peroxidbleichstufe einen deutlichen Abfall der Viskosität. Die Anwendung der Komplexbildner-Kombination führt demgegenüber zu einer deutlichen Reduzierung des Viskositätsabfalls, während dagegen einzelne Komponenten der Komplexbildner-Kombination keine oder eine nur sehr geringe Wirkung zeigen.

Die Anwendung der Komplexbildner-Kombination wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert, ohne daß andere Anwendungsmöglichkeiten dadurch ausgeschlossen wären.

#### Untersuchte Abmischungen

In der folgenden Tabelle werden die Wirksubstanzanteile der jeweiligen Komplexbildner, bezogen auf die freien Säuren, angegeben. Natriumgluconat wird als Natriumsalzanteil angegeben. Um die Mischungen untereinander klar vergleichen zu können, wurde als Einsatzkonzentration für die Beispiele einheitlich von einem 25%igen Wirksubstanzanteil in der Formulierung ausgegangen. Dies bedeutet, daß eine angegebene Einsatzkonzentration von z. B. 1% Komplexbildnermenge (bezogen auf die Wirksubstanz) den Einsatz von 0,4% der jeweiligen Mischung bedeutet. Für die Anwendung in technischen Bleichprozessen kann man die angegebenen Mischungsverhältnisse mit etwas weniger Wasser als stabiles Produkt herstellen, z. B. ist es problemlos möglich, die Mischung dreifachkonzentriert, also mit 18% DTPMP und 39% Natriumgluconat, herzustellen. Darüber hinaus kann es für technische Prozesse sinnvoll sein, Komplexbildner wie Phosphonate oder eine Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure separat von beispielsweise einer handelsüblichen 60%igen Gluconsäure/ Natriumgluconat-Lösung zu dosieren.

Mischung	DTPMP [%]	HEDP [%]	Natriumgluconat [%]	PHAS [%]
1			25	
2		1	25	
3		1	13	
4			10	4

DTPMP: Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure)

HEDP: Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

PHAS: Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure

#### Beispiel A

Abschließende C-Peroxid-Stufe eines u. a. mittels Ozon vorgebleichten Zellstoffs

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

Im Beispiel A wird die erhebliche Verbesserung der Viskosität und des Weißgrads des endgebleichten Zellstoffes und die verbesserte Effektivität des Peroxid-Einsatzes gezeigt, die im Vergleich zum Blindversuch erreicht wird. Die stabilisierende Wirkung wird durch die Verwendung von DTPMP nicht erreicht, da keine Verbesserung gegenüber dem Blindversuch, d. h. ohne Peroxidstabilisator, möglich ist.

#### Vorbehandlung

Bleichsequenz A/OP<sub>1</sub>/OP<sub>2</sub>/Z

Der in deionisiertem Wasser suspendierte Zellstoff wurde bei einer Konsistenz von 3,0% in einer ersten Stufe, der sauren Waschstufe (A), mit Schwefelsäure auf einen pH von 2 eingestellt und 30 min bei einer Temperatur von 70°C digeriert. Anschließend wurde der Zellstoff säurefrei gewaschen. In einer zweiten Stufe (OP<sub>1</sub>) wurde die 10%ige Faserstoffsuspension in einem elektrisch beheizten Edelstahlautoklaven, der über Kopf dreht, mit einer wäßrigen alkalischen Bleilösung, bestehend aus 2,75% NaOH, 2,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 1,0% MgSO<sub>4</sub>, bei einer Temperatur von 100°C unter einem Sauerstoffdruck von 0,8 MPa 140 Minuten lang behandelt. Die anschließende dritte Behandlungsstufe (OP<sub>2</sub>) entsprach weitgehend der zweiten Bleichstufe, jedoch wurde der Bleichsuspension

sion anstelle von 2,75% NaOH lediglich 1,5% NaOH und anstelle von 1,0%  $MgSO_4$  nur 0,5%  $MgSO_4$  zugesetzt. Vor der Ozonbehandlung wurde der Zellstoff in einer 3%igen wäßrigen Zellstoffsuspension mit Schwefelsäure auf pH 2,5 eingestellt, 30 min bei Raumtemperatur belassen und anschließend mittels einer Zentrifuge auf einen Feststoffgehalt von ca. 40% eingestellt. Der Zellstoff wurde daraufhin in einem Scheibenrefiner geflüßt und anschließend in Chargen von 50 g otro Zellstoff mit 0,2% Ozon zur Reaktion gebracht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Es wurden die Viskosität (T230), die Kappazahl (Zellcheming Merkblatt IV/37/63 u. T246) und der Weißgrad (T217) gemäß den jeweiligen Standard Test Methoden der Technical Association of the Pulp and Paper Industrie (TAPPI) oder entsprechend den Vorschriften des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker und -Ingenieure (Zellcheming) bestimmt.

Die Eigenschaften des  $NO_2/OP_2/Z$  vorgebleichten Zellstoffs sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der so vorbehandelte Fichtenkraftzellstoff war Ausgangsstoff für die abschließende Mittelkonsistenz(MC)-Peroxid-Bleichstufe.

#### MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Zellstoffsuspension wurde mit 1,5% NaOH, 0,5%  $MgSO_4$  und 2,0%  $H_2O_2$  versetzt und mit deionisiertem Wasser auf eine Konsistenz von 10% eingestellt. Anschließend wurde die alkalische Zellstoffsuspension in Edelstahlbomben gegeben. Diese wurden in einem Hanau Linitest®, in dem diese seitlich liegend rotiert wurden, bei 90°C behandelt. Die Reaktionszeit betrug 200 Minuten.

Alternativ wurde Mischung 2 in Mengen von 0,1 und 0,3% sowie DTPMP in einer Menge von 0,3% in den Bleichversuchen eingesetzt. Im Versuch — ohne Stabilisator — wurde keine der beiden Komponenten eingesetzt.

Bei Reaktionsende wurde iodometrisch der verbliebene Gehalt an Wasserstoffperoxid am Filtrat der alkalischen Bleichlösung bestimmt. Am Zellstoff erfolgte die Viskositätsbestimmung (T230), die Herstellung der Weißgradblätter (T218) und die Weißgradmessung (T217) gemäß den TAPPI Standards.

Tabelle 1

Bleichstufe	ungebleicht	A	$OP_1$	$OP_2$	Z
Viskosität [ml/g]	985	978	858	823	686
Weißgrad [% ISO]	22,7	26,6	48,2	69,3	81,9
Kappazahl	22,5	22,4	6,6	3,0	1,9

Tabelle 2

Komplexbildner	ohne Stabilisator	DTPMP	Mischung 1	Mischung 1
Komplexbildnermenge [%]	-	0,3	0,1	0,3
Viskosität [mg/g]	574	575	607	649
Weißgrad [% ISO]	90,5	90,7	90,6	90,7
Rest- $H_2O_2$ [%]	14,7	17,7	30,6	43,8

Schon die Verwendung von lediglich 0,1% Mischung 1 bezogen auf die otro Faserstoffmenge führt, im Vergleich zum Versuch ohne Stabilisatorzusatz, zu einer um 33 ml/g verbesserten Viskosität und zu einer Erhöhung der nach Reaktionsende verbliebenen Wasserstoffperoxidmenge um 48,0%. Mit dem Einsatz von 0,3% DTPMP konnte keine Verbesserung im Vergleich zum Versuch ohne Stabilisator erreicht werden. Dagegen wurde im Vergleich ohne Stabilisierung mit dem Einsatz der gleichen Menge an Mischung 1 eine Verbesserung der Viskosität um 12 ml/g und eine Erhöhung der Restperoxidmenge um 66,4% erzielt.

#### Beispiel B-1

Abschließende MC-Peroxid-Stufe nach einer Ozonstufe bei unterschiedlicher Einsatzmenge von Wasserstoffperoxid

Beschreibung der empirisch dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

In dem Beispiel B-1 wird gezeigt, daß bei Verwendung der zu schützenden Komplexbildner-Kombination auch bei geringerem Einsatz von Wasserstoffperoxid eine Verbesserung der Bleiche bezüglich des Wasserstoffperoxidverbrauchs als auch der Stoffeigenschaften des endgebleichten Zellstoffs erzielt wird. Als Referenz dient ein Versuch ohne den Zusatz eines Peroxidstabilisators.

#### Vorbehandlung

#### Bleichsequenz A/OP<sub>1</sub>/OP<sub>2</sub>/Z

Die Bleichstufen A, C<sub>1</sub> und OP<sub>2</sub> sind identisch mit der im Beispiel A beschriebenen Methode und Versuchsdurchführung. Die Vorbehandlung und die Bleiche mit Ozon entspricht der unter Beispiel A beschriebenen Durchführung, anstelle von 0,2% Ozon wurde hier jedoch nur 0,05% Ozon eingesetzt.

Die Eigenschaften des vorbehandelten Zellstoffs vor der Ozonbehandlung sind identisch mit den unter Beispiel A in Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften. Die Viskosität des mit erheblich reduzierter Menge Ozon (0,05%) behandelten Zellstoffs betrug 710 ml/g und der Weißgrad 72,8% ISO.

#### MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Bleichversuche wurden in 250 ml Polyethylenflaschen, die in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Die Bleichbedingungen für die MC-Peroxid-Bleichstufe entsprachen den in Beispiel A bereits beschriebenen Bedingungen, wobei abweichend davon anstelle von 0,5% MgSO<sub>4</sub> lediglich 0,15% MgSO<sub>4</sub> und Wasserstoffperoxid alternativ in Mengen von 1,0 und 2,0% eingesetzt wurde. Die Komplexbildnermenge betrug in allen Versuchen, bei denen dieser zugesetzt wurde, 0,3%.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aus den Bleichversuchen mit 1,0 bzw. 2,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zusammengestellt. Die Bestimmung der Zellstoffeigenschaften erfolgte nach den in Beispiel A beschriebenen TAPPI Standards.

Tabelle 3

Wasserstoffperoxid	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Mischung 2 [%]	-	-	0,3	0,3
Viskosität [ml/g]	581	500	683	648
Weißgrad [% ISO]	80,0	81,6	81,9	83,0
Rest-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	0,9	4,3	34,0	67,2

Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Verwendung von Mischung 2 als Peroxidstabilisator bei einem Einsatz von 1,0 bzw. 2,0% Wasserstoffperoxid eine Steigerung des Weißgrads um 1,9 bzw. 1,4 Punkte und zum anderen eine Erhöhung der Viskosität um 102 ml/g bzw. 148 ml/g im Vergleich ohne den Zusatz eines Stabilisators erzielt wurden. Bedeutend ist darüber hinaus die effektive Stabilisierung des Wasserstoffperoxids, welches bei Reaktionsende zu 34,0 bzw. 67,2% der ursprünglich eingesetzten Menge vorhanden war, während in den entsprechenden Blindversuchen nur geringe Mengen von unter 1,0 bzw. 4,3% nachgewiesen werden konnten.

#### Beispiel B-2

Vergleich verschiedener Peroxidstabilisatoren in einer abschließenden MC-Peroxid-Bleichstufe nach einer Ozon-Stufe

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

Entsprechend den Anwendungen in dem oben angeführten Beispiel A und Beispiel B-1 wurde im Beispiel B-2 die zu schützende Komplexbildner-Kombination, ebenfalls nach einer Ozonbleichstufe, mit zwei anderen Stabilisatoren, die zum einen Komponente Phosphonsäuren enthielt, zum anderen phosphonsäurefrei war, verglichen.

#### Vorbehandlung

#### Bleichsequenz A/OP<sub>1</sub>/OP<sub>2</sub>/Z

Die Bleichstufen A, C<sub>1</sub> und OP<sub>2</sub> sind identisch der unter Beispiel A beschriebenen Methode und Versuchsdurchführung. Die Vorbehandlung und die Bleiche mit Ozon entsprach der unter Beispiel A beschriebenen Durchführung. Anstelle von 0,2% Ozon wurde in diesem Beispiel jedoch nur 0,1% Ozon eingesetzt.

Die Eigenschaften des Zellstoffs vor der Ozonbehandlung sind in den Stufen A/OP<sub>1</sub>/OP<sub>2</sub> identisch mit denen,



die im Beispiel A in Tabelle 1 aufgeführt sind. Der Zellstoff hat nach der Behandlung mit 0,1% Ozon eine Viskosität von 693 ml/g und einen Weißgrad von 75,0% ISO.

#### MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Peroxidbleichstufe (P) wurde in Chargen von 5 g otto Zellstoff in Polyethylenflaschen, die in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Die Konsistenz betrug 10%, die Temperatur 90°C und die Verweilzeit 180 Minuten. Nach 1,5% NaOH wurden der Bleichsuspension 0,15% MgSO<sub>4</sub> zugesetzt. Nach der Bleiche wurde der Zellstoff gewaschen und die Eigenschaften gemäß der beschriebenen TAPPI Methoden bestimmt.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der MC-Peroxid-Bleichstufe des mit 0,1% Ozon gebleichten Zellstoffs zusammengestellt.

Tabelle 4

Komplexbildner	ohne Stabilisator	Natrium-Gluconat	Mischung 2
Komplexbildnermenge [%] <sup>9</sup>	-	0,3	0,3
Viskosität [ml/g]	514	529	662
Weißgrad [% ISO]	83,6	84,5	84,9
Rest-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	11,9	17,0	71,4

Im Vergleich von Mischung 2 zu Natriumgluconat oder dem Blindversuch zeigt sich, daß Mischung 2 beste Wirkung aufweist. Der Weißgrad ist um 1,9 Punkte, die Viskosität um 148 ml/g höher als im Blindversuch. Es zeigt sich weiterhin, daß das Natriumgluconat allein nur eine geringe Wirkung hat. Die stabilisierende Wirkung der Mischung 2 auf das Wasserstoffperoxid kann auch hier deutlich an der hohen verbliebenen Restmenge nachgewiesen werden. Während im Blindversuch lediglich 11,9% verbleiben, ergibt sich bei Verwendung des Stabilisators ein Restperoxyidgehalt von 71,4%.

#### Beispiel B-3

Vergleich verschiedener Peroxidstabilisatoren in einer abschließenden MC-Peroxid-Bleichstufe nach einer Ozonstufe

Die Anwendung entspricht der, die in Beispiel B-2 beschrieben ist.

#### Bleichsequenz O/A/OP/Z

In einer ersten Bleichstufe (O) wurde dem in deionisiertem Wasser suspendierten Zellstoff bei einer Konsistenz von 10% 2,5% NaOH und 1,0% MgSO<sub>4</sub> zugesetzt. Daraufhin wurde der Zellstoff bei einer Temperatur von 110°C und einem Sauerstoffdruck von 0,8 MPa 140 Minuten lang in einem elektrisch beheizten Edelstahlautoklaven, der über Kopf dreht, gebleicht und anschließend gewaschen. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser auf eine Konsistenz von 3% otto Zellstoff verdünnt, mit Schwefelsäure ein pH von 2 eingestellt und bei 70°C 30 Minuten lang aeriert. Daraufhin wurde der Zellstoff säurefrei gewaschen. Die OP-Bleichstufe wurde entsprechend der Saureffstufung durchgeführt, wobei hierbei nur 1,5% NaOH, jedoch zusätzlich 2,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie 0,66% Cyanamid zugesetzt wurden. Anschließend wurde der Zellstoff von der alkalischen Bleichlösung abgetrennt und gewaschen.

Der Zellstoff wurde der Ozonbehandlung in einer 3%igen wäßrigen Suspension mit Schwefelsäure auf pH 2,5 eingestellt, 30 Minuten bei Raumtemperatur belassen und anschließend mittels einer Zentrifuge auf einen Feststoffgehalt von ca. 10% eingestellt. Danach wurde der Zellstoff in einem Scheibenrefiner geflufft und anschließend in Chargen von 50 g otto Zellstoff mit 0,15% Ozon zur Reaktion gebracht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Es wurden die Viskosität, die Kappazahl und der Weißgrad nach den genannten Methoden bestimmt.

Die Eigenschaften des Zellstoffs nach den entsprechenden Bleichstufen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Bleichstufe	ungebleicht	O	A	OP	Z
Viskosität [ml/g]	999	831	818	761	697
Weißgrad [% ISO]	26,4	36	40,8	73,6	78,5
Kappazahl	23,4	9,6	9,4	2,4	-

## MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Entsprechend der in  
im Beispiel B-3 in Poly-  
der zugesetzten Chemi-  
Die Ergebnisse der

Beispiel B-2 beschriebenen Durchführung der MC-Peroxidbleichstufe wurde die P-Stufe  
in Beuteln, die in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Die Mengen  
entsprechen ebenfalls Beispiel B-2.  
Die P-Stufe sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Komplexbildner	ohne Stabilisator	Mischung 1	Mischung 2
Komplexbildner- menge [%]	-	0,1	0,1
Viskosität [ml/g]	592	697	692
Rest-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	40,8	71,4	72,3

## Beispiel C

Vergleich verschiedener Peroxidstabilisatoren in einer MC-Peroxid-Bleichstufe

Beschreibung der ex-  
amisch dargelegten Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2 und  
Mischung 3

Mischung 2, Mischung  
Ergebnisse mit denen ei-  
DTPMP und Natronwasserglas werden als Peroxidstabilisatoren eingesetzt und die  
Blindversuchs — ohne Zusatz eines Stabilisators — verglichen.

## Vorbehandlung

## Bleichsequenz O/A/OP

In einer ersten Bleich-  
Konsistenz von 10% 2,5  
tur von 110°C und eine  
stahlautoklaven, der üb-  
deionisiertem Wasser a-  
eingestellt und bei 70°C  
zweite Bleichstufe (OP)  
2,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie 0,66%  
Bleichlösung abgetrennt.  
Die Eigenschaften des  
re (O) wurden dem mit deionisiertem Wasser suspendierten Zellstoff bei einer  
NaOH und 1,0% MgSO<sub>4</sub> zugesetzt. Daraufhin wurde der Zellstoff bei einer Tempera-  
tuerstoffsdruck von 0,8 MPa 140 Minuten lang in einem elektrisch beheizten Edel-  
topf dreht, gebleicht und anschließend gewaschen. Danach wurde wiederum mit  
eine Konsistenz von 3% otro Zellstoff verdünnt, mit Schwefelsäure ein pH von 2  
Minuten lang digeriert. Anschließend wurde der Zellstoff säurefrei gewaschen. Die  
nach der ersten Bleichstufe, wobei hierbei lediglich 1,5% NaOH jedoch zusätzlich  
anamid eingesetzt wurden. Anschließend wurde der Zellstoff von der alkalischen  
gewaschen.  
stoffs nach den entsprechenden Bleichstufen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Bleichstu-	ungebleicht	O	A	OP
Viskosität [ml/g]	985	818	813	780
Weißgrad [% ISO]	22,7	35,6	41,9	71,8
Kappazahl	22,5	7,5	7,5	2,4

## MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Versuchsdurchführung entsprach der in Beispiel A beschriebenen Methode. Abweichend davon wurden Mischung 2, Mischung 3 und DTPMP in Mengen von 0,3% sowie Wasserglas in einer Menge von 3% eingesetzt. Im Blindversuch wurde der Komplexbildner zugesetzt. Die Ergebnisse der Peroxid-Bleichstufe sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Komplexbildner	ohne Stabilisator	DTPMP	Wasserglas	Mischung 2	Mischung 3
Komplexbildnermenge [%]	-	0,3	3,0	0,3	0,3
Viskosität [mI/g]	697	698	750	742	741
Weißgrad [% ISO]	80,1	79,4	80,2	79,5	78,0
Rest-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	17,2	38,2	80,3	79,3	74,6

Die Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gelingt bei der Verwendung von Mischung 2 in ebenso guter Weise, wie dies mit Natriumwasserglas möglich ist. Die Stabilisierung mit Mischung 3 ist demgegenüber nur unwesentlich schlechter. Die Stabilisierung mit Mischung 2 und Mischung 3 eine erhebliche Verbesserung. Die Stabilisierung mit DTPMP allein bleibt unbefriedigend, da die verbliebene Menge Wasserstoffperoxid verglichen mit der im Blindversuch zwar deutlich höher, der Weißgrad jedoch schlechter ist und die Viskosität nicht verbessert wurde.

## Beispiel D

## HC-Peroxid-Stufe

## Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Die Komplexbildnerkombination eignet sich im speziellen auch für die mögliche Anwendung in der Hochkonsistenzbleiche, in der es bei effektiver Stabilisierung des Wasserstoffperoxids überhaupt erst möglich ist, besonders hohe Weißgrade zu erzielen, ohne hohe Viskositäts- und Festigkeitsverluste hinnehmen zu müssen.

## Vorbehandlung

## Bleichsequenz O/A/OP

Die Bedingungen der Bleichsequenz O/A/OP entsprachen denen der im Beispiel C beschriebenen Methode, wobei anstelle von 2,0% NaOH im Beispiel D 2,75% NaOH eingesetzt wurden. Die Stoffeigenschaften des in den Stufen O/A/OP gebleichten Zellstoffs sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

Bleichstufe	ungebleicht	O	A	OP
Viskosität [mI/g]	985	783	781	768
Weißgrad [% ISO]	22,7	39,0	45,2	72,4
Kappazahl	22,5	7,0	6,8	2,7

## Hochkonsistenz (HC)-Peroxid (P)-Stufe

In Edelstahlautoklav, die in einem Silikonölbad über Kopf gedreht wurden, wurde bei 30% Stoffdichte, 0,8 MPa O<sub>2</sub>-Druck, 1,4% NaOH, 0,5% MgSO<sub>4</sub>, 2,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und alternativ 0,5% Mischung 2 zugesetzt. Der Blindversuch wurde ohne Zusatz der Komplexbildner-Kombination durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 90°C und die Reaktionszeit 200 Minuten.

Die Ergebnisse der in die Sequenz O/A/OP anschließenden HC-Peroxidbleichstufe sind vergleichend in der Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10

Komplexbildner	ohne Stabilisator	Mischung 2
Komplexbildnermenge [%]	-	0,5
Viskosität [mPa/g]	696	680
Weißgrad [ISO]	82,3	86,4
Rest-H <sub>2</sub> O [ppm]	0,3	7,4

Mit Mischung 2 läßt sich eine Verbesserung des Weißgrads um 4,1 Punkte erzielen, wobei die Viskositätsänderungen im Vergleich zum Referenzversuch trotz des sehr hohen Weißgradgewinns nur gering sind. Der Weißgradanstieg beträgt ausgehend von der Vorstufe 14 Punkte.

## Beispiel E

Stabilisierung des Wasserstoffperoxids in einer durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verstärkten Sauerstoff (OP)-Stufe als erste Bleichstufe

Exemplarische Anwendung der Komplexbildner-Kombination Mischung 2

Im Beispiel wird die Möglichkeit dargestellt, die Komplexbildner-Kombination beim Einsatz größerer Mengen Wasserstoffperoxid in einer durch mit Peroxiden verstärkten Sauerstoffbleichstufe anzuwenden, wobei gleichzeitig sauer entmineralisierter Zellstoff in dieser Bleichstufe behandelt wird. Die Zellstoffeigenschaften des ungebleichten und sauer gewaschenen Zellstoffs (A) sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

Bleichstufe	ungebleicht	A
Viskosität [ml/g]	985	978
Weißgrad [% ISO]	22,7	26,6
Appazahl	22,5	22,4

## Sauerstoff-Peroxid-Stufe (OP-Stufe)

Die Bleichversuche wurden in Edelstahllautoklaven, die in einem Silikonölbad temperiert und darin über Kopf gedreht wurden, durchgeführt. Nach der sauren Behandlung wurde der oben charakterisierte Zellstoff in Chargen von 40 g oder einer Konsistenz von 10%, einer Temperatur von 100°C 140 Minuten lang bei 0,8 MPa O<sub>2</sub>-Druck mit 1% NaOH, 1,0% MgSO<sub>4</sub>, 0,5% Mischung 2 behandelt, wobei alternativ 1,0 bis 4,0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugesetzt wurde. Gleichzeitig wurde jeweils ein Referenzversuch unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne den Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durchgeführt. Die Eigenschaften der Zellstoffe nach der OP-Bleichstufe sind in Tabelle 12 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 12

Komplexbildner	[%]	ohne Stabilisierung			Mischung 2		
		2,0	3,0	4,0	2,0	3,0	4,0
Wasserstoffperoxid							
Viskosität [ml/g]		864	841	788	892	879	865
Weißgrad [% ISO]		54,9	60,7	64,1	55,9	62,2	65,8
Kappazahl		7,8	6,6	6,0	7,8	6,6	5,8

Bei gleicher Kappazahl des Weißgrads erreicht weniger herabgesetzt, Niveau des mit nur 2,0% Bleichmittel reduzierten Weißgrads wird die Viskosität des Zellstoffs nicht merklich herabgesetzt.

ann im Vergleich zu den Referenzversuchen ohne Stabilisierung eine Verbesserung erzielt werden. Die Viskosität der Zellstoffe wird bei erhöhtem Peroxideinsatz wesentlich in Mischung 2 der Bleichlösung zugesetzt wird. Es kann annähernd das Viskositätsniveau des gebleichten Zellstoffs gehalten werden, obwohl dabei ein um bis zu zwei Kappazahl-Einheiten und ein Weißgradgewinn um ca. 10 Punkte erzielt werden. Ohne Stabilisator wird die Viskosität des Zellstoffs stark herabgesetzt. Der Weißgrad bleibt ebenfalls hinter dem des mit Stabilisator behandelten Zellstoffs zurück.

#### Beispiel F

#### Bleiche von Altpapier

#### Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Im Beispiel F wird gezeigt, daß der Weißgrad bei der Altpapierbleiche durch den Zusatz der Phosphonat-Gluconatmischung gesteigert werden kann.

Es wird gezeigt, daß der Weißgrad bei der Altpapierbleiche durch den Zusatz der Phosphonat-Gluconatmischung gesteigert werden kann.

#### Vorbehandlung

#### Bleichsequenz A/OP/P

Vor der Mischung wird die Faserstoff Suspension bei einer Temperatur von 90°C mit 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,5% MgSO<sub>4</sub> versetzt.

In der Vorbleichstufe wurde die 3%ige wäßrige Faserstoffsuspension bei pH 2 und 90 Minuten behandelt. Anschließend wurde der Faserstoff gewaschen. In der Hauptbleichstufe wurde in einem Autoklaven bei einer Konsistenz von 10% und einer Temperatur von 90°C durchgeführt. Der wäßrigen Zellstoffsuspension wurden 1,5% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,5% MgSO<sub>4</sub> zugesetzt.

#### MC-Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Peroxidbleichstufe wurde bei einer Temperatur von 90°C mit 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,5% MgSO<sub>4</sub> durchgeführt. Die optischen Eigenschaften des gebleichten Altpapiers sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Die Peroxidbleichstufe wurde in Polyethylenbeuteln, die in einem Wasserbad temperiert wurden, durchgeführt. Bei einer Temperatur von 90°C wurde die Faserstoffsuspension bei einer Konsistenz von 10% 90 Minuten lang mit 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,5% MgSO<sub>4</sub> behandelt. Die alkalische Bleichlösung enthielt 1,5% NaOH und 0,15% MgSO<sub>4</sub> bezogen auf die Faserstoffmenge. Die optischen Eigenschaften des gebleichten Altpapiers sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13

Komplexbildner	Menge [%]	ohne Stabilisator	Mischung 2
		-	0,3
Weißgrad [ISO]		69,0	70,6
Reiheitsgrad [%]		28,1	35,5

Mit dem Zusatz der Phosphonat-Gluconatmischung steigt sich der Weißgrad des gebleichten Altpapiers deutlich steigern.

Mit dem Zusatz der Phosphonat-Gluconatmischung steigt sich der Weißgrad des gebleichten Altpapiers deutlich steigern.

## Beispiel G

Bleiche von nach dem sauren Magnesiumbisulfidverfahren aufgeschlossenen Buchenzellstoff

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Im Beispiel G wird die  
Mischung dargestellt.  
Der Weißgrad des un-

verbesserten des Weißgrads von Sulfitzellstoff bei Zusatz der Phosphonat-Gluconat-  
mischen Buchenzellstoffs betrug 54,3% ISO und die Kappazahl 12,3.

## Peroxid-Bleichstufe (P)

Die Zellstoffspens-  
und mit deionisiertem  
Zellstoffsuspension in f  
lang behandelt.

werden mit 2% NaOH und 1,3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie alternativ mit Komplexbildnern versetzt  
werden auf eine Konsistenz von 10% eingestellt. Anschließend wurde die alkalische  
Zellstoffsuspension in Faserbomben gegeben. Diese wurden in einem Hanau Linitest® bei 80°C 90 Minuten

Die Ergebnisse der P-

bleichstufe sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14

Komplexbildner	ohne Stabilisator	HEDP	Mischung 2	Mischung 4
Komplexbildnerge [%]	-	0,1	0,1	0,1
Weißgrad [% ISO]	75,7	74,9	77,6	77,5
Rest-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	1,0	0,6	3,2	5,9

Während mit dem Ze-  
re der Weißgrad um  
vervielfacht werden ka-  
gegenüber dem Blindwert  
Der Zusatz von Poly-  
benden Mengen an Rest-

von Mischung 3 und der Kombination von Mischung 3 mit Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure  
Punkte gesteigert und der Restperoxidgehalt im Vergleich zum Blindwert fast  
führt der Zusatz von HEDP zu einer Verschlechterung des Weißgrads und zu einer  
deutlichen Reduzierung des Restperoxidgehaltes.

Hydroxyacrylsäure führt, bei gleichem Weißgrad, zu einer Verbesserung der verblei-

## Beispiel H

Bleiche von nach dem

benutzung von MgO als Base in Gegenwart von Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure

Beschreibung der exemplarisch dargelegten Anwendung

Im Beispiel H wird  
sauren Magnesiumbisul-  
In der EO-Bleichstufe  
klaven, der Überkopff  
bei einer Temperatur v  
ßend wurde die Vorger  
wurden die Viskosität  
gemäß den Methoden  
(TAPPI) oder nach Tapp  
(Zellcheming) bestimmt.

Effekt des Zusatzes von Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure bei der Bleiche von nach dem  
nach dem hergestellten Fichtenzellstoff gezeigt.

Die 10%ige Faserstoffsuspension in einem elektrisch beheizten Edelstahlauto-  
mit einer wäßrigen alkalischen Bleichlösung, bestehend aus 0,6% MgO, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
bei einem Sauerstoffdruck von 0,4 MPa 150 Minuten lang behandelt. Anschlie-  
ßend wurde der Zellstoff mit deionisiertem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Es  
wurde die Kappazahl (Zellcheming Merkblatt IV/37/63 u. T246) und der Weißgrad (T217)  
nach den Testmethoden der Technical Association of the Pulp and Paper Industrie  
den Vorschriften des Vereins der Papier- und Zellstoffchemiker und -Ingenieure  
nach der Reaktion verbliebene Menge an Wasserstoffperoxid wurde iodometrisch

Der Weißgrad des un-  
und die Viskosität des  
Die Ergebnisse nach

des Sulfitzellstoffs vor der Bleichstufe betrug 58,2% ISO und die Kappazahl 12,9  
bleichstufe sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Komplexbildner	Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure			ohne Stabilisator
	0,1	0,2	0,3	-
Viskosität [ml/g]	1067	1073	1063	1070
Weißgrad [% ISO]	69,5	70,0	71,1	67,7
Rest-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [%]	10,2	13,6	13,6	3,4

Die Ergebnisse zeigen, daß der Weißgrad auf gleichem Viskositätsniveau schon durch den Zusatz von 0,1% Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure bezogen auf die trockene Faserstoffmasse deutlich verbessert werden kann. Der Peroxidverbrauch kann ebenfalls deutlich reduziert werden. Trotz des um 10% geringeren Peroxidverbrauchs läßt sich bei dem Zusatz von 0,3% Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure der Weißgrad im Vergleich zum Blindversuch — ohne Zusatz des Stabilisators — um 3,4 Punkte steigern.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Stabilisierung von alkalischen Bleichlösungen, die Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und/oder peroxidabspaltende Verbindungen enthalten und unter Sauerstoffdruck drucklos bzw. bei hydrostatischem Druck für die Bleiche von wäßrigen Faserstoffsuspensionen zur Papierherstellung oder zur Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie genutzter Faserstoffe (Chemiezellstoffe) verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisator einzeln oder als Mischung eine Kombination aus dem Komplexbildnertyp 1 bestehend aus Phosphonat und/oder Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, zusammen mit Komplexbildnertyp 2 bestehend aus Oxi- und/oder Polyoxiverbindungen mit 2 bis 7 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder Aldehydderivaten verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphonate Aminotrimethylphosphonsäure (ATMP), deren N-Oxid (ATMP-O), Ethylendiamintetrakismethylenphosphonsäure (EDTMP), deren N-Oxide (EDTMP-O), Diethylentriaminpentakismethylenphosphonsäure (DTPMP), deren N-Oxide (DTPMP-O), Triethylentetraminhexakismethylenphosphonsäure (TTHMP), deren N-Oxide (TTHMP-O), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder N-(2-Carboxyethyl)-L-aminoethan-1,1-diphosphonsäure (CADP) verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphonat-Hauptbestandteil Diethylentriaminpentakismethylenphosphonsäure (DTPMP) verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner 2 Gluconsäure, Gluconheptasäure, jeweils als freie Säuren und/oder Lactone, Zitronensäure und/oder Weinsäure, als Eiweißhydrolysat, Casein, Kollagen, Eiweißhydrolysate und/oder deren Carboxylierungsprodukte, auswählt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner 2 Gluconsäure und/oder Gluconheptasäure auswählt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure Polymeres mit einem Molekulargewicht zwischen 1.000-100.000, bezogen auf den Gewichtsmittelwert, auswählt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komplexbildner, die Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, die C2-C7-Oxi und/oder Polyoxiverbindungen als freie Säuren oder deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, z. B. als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monomethanolamin-, Diethanolamin- oder Triethanolaminsalze verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen Komplexbildnertyp 1 und 2 zwischen 95 : 5 und 2 : 98 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die freien Säuren, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis zwischen Komplexbildnertyp 1 und 2 zwischen 50 : 50 und 5 : 95 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die freien Säuren, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Komplexbildnertypen getrennt eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Komplexbildnertypen als fertige Abmischungen eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Komplexbildner, bezogen auf die Summe der freien Säuren, 0,01 bis 3%, bezogen auf die ofentrockene Faserstoffmenge, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Komplexbildner, bezogen auf die Summe der freien Säuren, 0,05 bis 0,5%, bezogen auf die ofentrockene Faserstoffmenge, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindung Wasserstoffperoxid ist und in einer Menge von 0,1 bis 15%, bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindung in einer Menge von 0,2 bis 0,5% bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei einem Anfangs-pH-Wert größer als 10 durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiche bei einem Anfangs-pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 40°C und 140°C beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 70°C und 120°C beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß — gegebenenfalls nach Magnesiumionenzusatz — die Faserstoff Suspension Magnesiumionen in einer Menge von bis zu 0,5% enthält.
21. Verfahren nach Anspruch 20 oder Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoff Suspension ein Magnesiumsalz zugesetzt wird, das die Menge an zugesetzten Magnesiumionen bis auf 0,5% erhöht.
22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoff Suspension ein Magnesiumsalz zugesetzt wird, das die Menge an Magnesiumionen um 0,01—0,2% erhöht.
23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von Peroxidaktivatoren gearbeitet wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Aktivatoren um stickstoffhaltige Verbindungen handelt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen Verbindungen Nitrilamin, Diamin, Guanidin oder TAD sind.
26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidstufe vor oder nach einer Ozonbehandlung durchgeführt wird.
27. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidstufe vor oder nach einer sauren Wäsche durchgeführt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe Zellstoffe, Holzstoffe oder Altpapier sind.
29. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserstoffe hochgereinigter Holzzellstoffe, sogenannte Chemikallumpe, zur Herstellung von Cellulosederivaten und -regeneraten sind.
30. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung silikatifrei ist.
31. Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff und/oder Peroxid enthaltenden Bleichlösungen für die Bleiche, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart der Base Magnesiumoxid ohne jegliche Komplexbildung anhydrid gearbeitet und als Stabilisator Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure verwendet wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure in einer Menge von bis zu 1,0% bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure in einer Menge von bis zu 0,5% bezogen auf die ofentrockene Fasermenge, eingesetzt wird.
34. Mischung zur Herstellung von alkalischen Sauerstoff und/oder Peroxid enthaltenden Bleichlösungen für die Bleiche von Faserstoff Suspensionen zur Papierherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus einem Komplextyp 1, bestehend aus Phosphonat und/oder Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, und einem Komplextyp 2, bestehend aus Oxi- und/oder Polyoxiverbindungen mit 2 bis 7 C-Atomen in der Kette, bestehend aus oder El- $\beta$ -Derivaten, zusammengesetzt ist.
35. Mischung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere der in den vorangegangenen Absätzen 1 bis 34 genannten Merkmale aufweist.



Leerseite -